



FI 1000092169B

(B) (11) KUULUTUSJULKAIKU
UTLAGGNINGSSKRIFT

92169

(15) Patentti myönnetty
Patent utdelat 10.10.1991
(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

B 32B 27/08, 27/34, 27/30

S U O M I - F I N L A N D
(FI)

Patentti- ja rekisterihallitus
Patent- och registerstyrelsen

(21) Patentihakemus - Patentansökan	872100
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	12.05.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	12.05.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	24.11.87
(44) Nähtäväksipanoni ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	30.06.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

23.05.86 JP 61-118724 P

(71) Hakija - Sökande

1. Kureha Kagaku Kogyo Kabushiki Kaisha, 9-11 Horidome-cho 1-chome, Nihonbashi, Chuo-ku,
Tokyo, Japan, (JP)

(72) Keksijä - Uppfinnare

1. Hisazumi, Nobuyuki, 11-14 Higashi-Manabe-machi, Tsuchiura-shi, Ibaraki-ken, Japan, (JP)
2. Kahara, Keisuke, 18-1, Umenobo, Joban-Shimoyunagaya-machi, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Japan, (JP)
3. Matsukura, Yoshihiro, 1-1-15 Nakaoka-machi, Iwaki-shi, Fukushima-ken, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Oy Borenius & Co Ab

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Lämpökutistettavat laminaattikalvot ja menetelmä niiden valmistamiseksi
Med värme krympbara laminatfilmer och förfarande för framställning därav

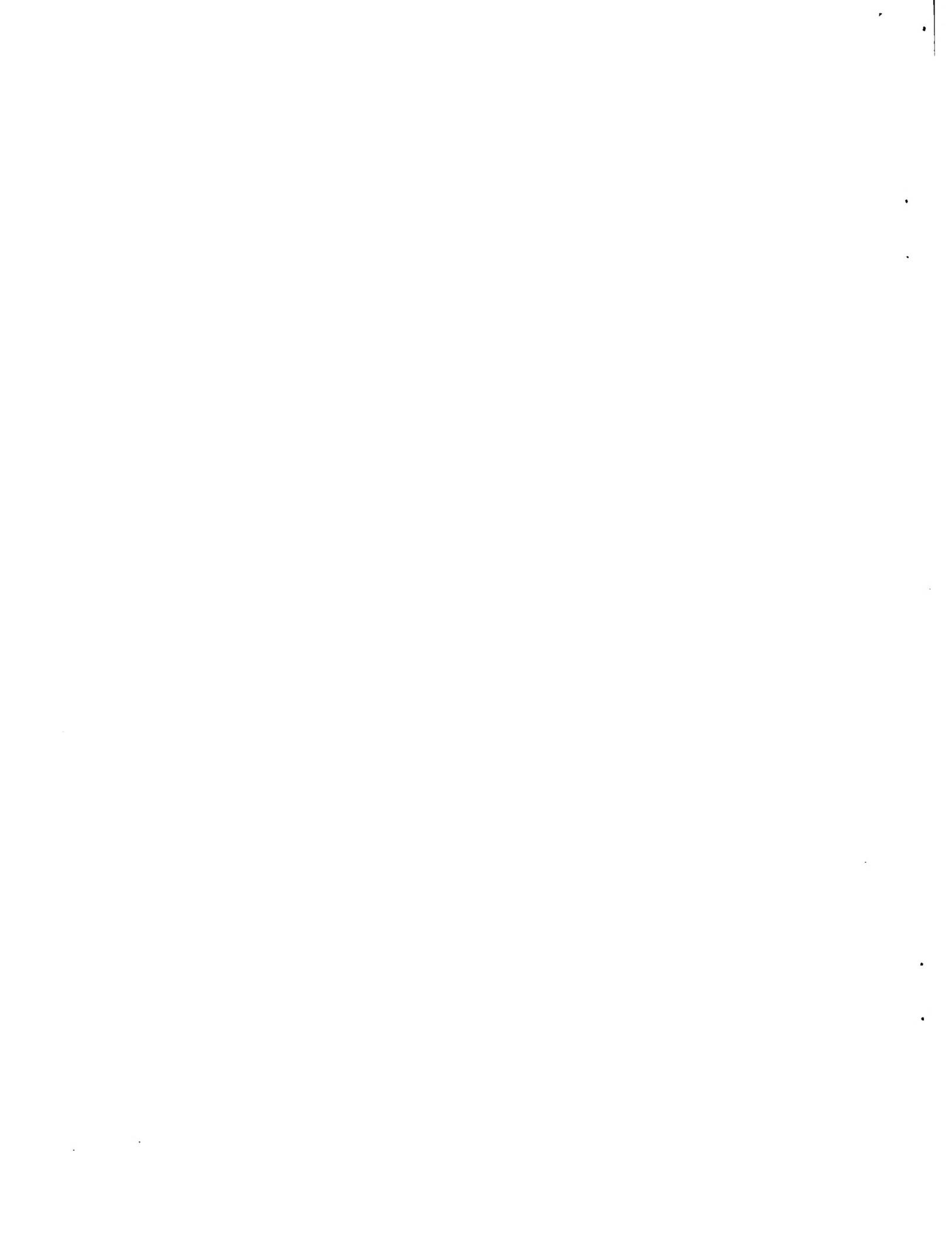
(56) Viitejulkaisut - Anförda publikationer

FI C 79670 (B 32B 27/08), US A 4568580 (B 32B 27/34)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Keksintö kohdistuu lämpökutistettavaan laminaattikalvoon, joka käsit-tää vinylideenikloridikopolymerisydänkerroksen, kaksi polyamidipinta-kerrosta ja liimakerroksen sydämen ja pintakerosten välissä. Kalvolla on erinomainen sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle, sulkuominaisuus vesihöyrylle, virumattomuusominaisuus korkeassa lämpötilassa, reikiintymättömyysominaisuus, takertuvuusominaisuus läheisesti lihaan, tur-vallisuus, kiertymättömyysominaisuus, virumattomuusominaisuus lämpimässä vedessä, viivästynytä muodonpalautumista vastustava ominaisuus ja irrottumattomuusominaisuus.

Uppfinningen avser en med värme krympbar laminatfilm, som omfattar ett kärnlager av en vinylidenklorid kopolymer, två ytlager av polyamid och ett limlager mellan kärnan och ytlagen. Filmen uppvisar utmärkt ogenomsläplighet för syrgas, ogenomsläplighet för vattenånga, motstånd mot krypning vid hög temperatur, motstånd mot bildning av små hål, förmåga att fästa tätt vid kött, säkerhet, motstånd mot krulling, motstånd mot krypning i varmt vatten, motstånd mot senare återgång till sin tidigare form, och motstånd mot frigöring.



Lämpökutistettavat laminaattikalvot ja menetelmä niiden valmistamiseksi.

Med värme krympbara laminatfilmer och förfarande för framställning därav.

Keksintö kohdistuu biaksiaalisesti venytettyyn, lämpökutistettavaan laminaattikalvoon, joka käsitteää sydänkerroksen vinylideenikloridikopolymeriä, kaksi pintakerrosta polyamida(-deja) ja liimakerrokset kummankin kahden pintakerroksen ja sydänkerroksen välissä sekä menetelmään lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi.

Liima on valittu ryhmästä, joka käsitteää modifioidun kopolymerin, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinylikarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeriä etyleenisesti tyydyttymättömällä karboksyylihapolla tai sen happoanhydridillä, ja polymerimateriaalin, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeri metalliyhdisteellä, tai termoplastisen polyuretaanin.

Lämpökutistettavan kalvon kutistumissuhteet ovat yli 10 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan sen jälkeen, kun kalvoa on pidetty 3 sekuntia 90 °C:n ympäristössä, viivästetyn palautumisen suhteet pienempiä kuin 2 % pituussuuntaan ja leveyssuuntaan huoneenlämpötilassa ja virumissuhde pienempi kuin 20 % kalvon upottamisen jälkeen 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veeteen kuormalla 1 kg/mm².

Tähän asti lihatuotteet, kuten kinkut ja makkarat on täytetty ja/tai pakattu kestomuovipakkaukseen ja altistettu muutamasta minuutista muutamaan tuntiin lämpökäsittelylle lämpötilassa noin 70...95 °C ja tarjottu markkinoille.

Tärkeitä seikkoja, jotka tällaisten lihatuotteiden pakkaukseen käytettävän pakausmateriaalin tulisi tyydyttää, ovat seuraavat:

(1) Pakkauksella täytyy olla riittävä läpäisemättömyysominaisuus kaasumaista happea vastaan sisällön pilaantumisen estämiseksi jakeluvaiheen aikana.

(2) Lihanesteen hyytelön jne. ei pitäisi saostua pakkauksen ja sisällön väliin, ja erityisesti, kun sisältö on lihatuote kuten kinkku, makkara jne. vaaditaan, että pakkaus takertuu lujasti sisältöön.

(3) Koska pakattujen elintarvikkeiden rypistynyt tai laskos-tettu ulkonäkö antaa vaikutelman, että tällainen elintarvike on vanhentunut tuote, ei ole toivottavaa, että pakkaus tulee rypistyneeksi.

(4) Pakkaus ei saisi rikkoontua eikä muuttaa muotoaan sylin-terimäisestä muodosta paineen vaikutuksesta täyttöaikana (yleensä $0,2\ldots0,5 \text{ kg/cm}^2$ G) ja sisällön laajenemisesta aiheutuvan paineen vaikutuksesta lämpökäsittelyn aikana. Siten pakkaukselta vaaditaan virumattomuusominaisuutta korkeassa lämpötilassa. Esimerkiksi vaaditaan, että pakkaus ei muuta muotaan ainakaan kuormalla $0,2\ldots0,3 \text{ kg/mm}^2$ lämpökäsittelyaikana lämpötilassa $70\ldots95^\circ\text{C}$.

(5) On toivottavaa, että pakkauksella on riittävä taipuisuus, ettei siihen tule pieniä reikiä täyttöaikana.

Edellä oleviin vaatimuksiin vastaamiseksi, vaikka venyttämätön yksikerroksinen pakkaus, joka käsitteää homopolyamidia (nilon 11 ja 12) ja koekstrudoitu kaksikerrospakkaus, jossa on homo-polyamidisisäkerros ja nilon 6 -ulkokerros, ovat jo olleet yleisesti tunnettuja, nämä pakkaukset ovat taipuvaisia muuttamaan muotoaan täytpaineen vaikutuksesta ja koska ne ovat venyttämättömiä kalvoja, ryppyjä kehittyy merkittävästi jäähdytysaikana lämpökäsittelyn jälkeen.

Toisaalta lämpökutistettava pakkaus, joka käsitteää polyamidia

tai polyamidin ja polyolefiinin seoksen, on ehdotettu kuulutetussa JP-patenttihakemuksessa (KOKAI) 55-74744/1980 ja siinä on osoitettu, että pakkausen muodonmuutos ja ryppyyjen kehittyminen pakkaukseen on estetty. Sen lisäksi pakaus, joka käsittää termoplastista polyesteriä (esimerkiksi polyetyleenitereftalaattia) on myös tunnettu. Kuitenkin, koska edellä mainituilla pakkauskililla ei ole riittävää läpäisemättömyyttä kaasumaiselle hapelle ja vesihöyrylle, niillä on yhteen heikkous, että varastointiajanjakso elintarvikkeille väistämättömästi lyhenee. Sitä paitsi haittana on se, että polyesteripakaus ei takerru lujasti ja läheisesti sisältöön, kuten kinkkuun, makkaraan jne.

Vaikka pakkausta, joka käsittää vinylideenikloridikopolymeriä, jolla on sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle ja vesihöyrylle, on jo laajasti käytetty markkinoilla, ei kuitenkaan ainoastaan näiden pakkausten läheisen takertumisen määrä kinkkuun ja makkaraan ole riittämätön, vaan myös näiden pakkausten sylinterimäiset muodot muuttavat joskus muotoaan niiden omapainojen johdosta lämpökäsittelyaikana, kun pakkausten koko on suuri, ja huomio kiinnittyy myös riittämättömyyksiin niiden virumattomuusominaisuudessa korkeassa lämpötilassa. Sen lisäksi pakkauksiin on taipumus muodostua hyvin pieniä reikiä täytöaikana ja sen mukaisesti on vaadittu parannuksia näihin ominaisuuksiin.

Näiden heikkouksien ratkaisemiseksi on kuulutetuissa JP-patenttihakemuksissa (KOKAI) 59-79753/1984 ja 59-174350/1984 sekä US-patenttijulkaisussa 4 112 181 ehdotettu lämpökutistettava laminaattikalvo, joka käsittää vinylideenikloridin ja polyolefiinin ja/tai polyamidin kopolymeerin.

Kuitenkin kuulutetuissa JP-patenttihakemuksissa (KOKAI) 59-79753 ja 59-174350/1984 esitetyillä kalvoilla on taipumus olla kiertyneitä ja helposti kehittää ei-toivottuja muodonmuutoksia, kuten viivästyntä palautuminen ja virumia lämpimässä vedessä, eikä siten voida sanoa, että kalvoilla on riittävä

mittapysyyvyyss. Sitä paitsi US-patentijulkaisussa 4 112 181 esitetyillä kalvoilla adheesiot kerrosten välillä ovat heikkoja ja sen mukaisesti laminaattikalvolla on heikkoutena irtautuminen kerrosten välistä. Heikkouksien välttämiseksi käytetään liimakerroksia sydänkerroksen kopolymeerin kiinnittämiseksi lujasti molempien pintakerrosten polyamidiin. Liimana ovat tunnettuja etyleenin ja vinyliasetaatin kopolymeerin ja etyleenin ja akryylihapon kopolymeerin seos (viittaus kuulutettuun JP-patentihakemukseen (KOKAI) 49-41476/1974) sekä etyleenin ja vinyliasetaatin kopolymeerin ja etyleenin ja etyliakrylaatin kopolymeerin seos (viittaus kuulutettuun JP-patentihakemukseen (KOKAI) 51-119075/1976).

Kuitenkin menetelmä lämpökitistettavan kalvon valmistamiseksi biaksiaalisesti venyttämällä koekstrudoitua laminaattikalvoa, kuten tässä keksinnössä, edellyttää erinomaista adheesiota kerrosten välillä irrottumisvoimaa vastaan venytysaikana ja on toivottavaa, että liimakerrokset ovat lämmönkestäviä lämpökäsittelylämpötila-alueella (tavallisesti muutamasta minuutista muutamaan tuntiin 70...95 °C:ssa) irtautumisen estämiseksi käsittelyssä.

Tavanomaisella liimalla ei ole saavutettu riittävän tyydyttäviä tuloksia lämpökitistettavan laminaattikalvon valmistuksessa, joka on tämän keksinnön kohteena. Sitä paitsi yksittäisen kalvon, laminaattikalvon tai -levyn, joka käsittää polyamidia, tavanomaisen venytyksen tapauksessa äärimmäisen korkea teknikka on välttämätöntä, koska polyamidissa on vetysidoksia.

Yleisesti, biaksiaalisesti venytetyn yksittäisen tai laminaattipolyamidikalvon valmistamiseksi, T-suuttimesta tasomuodossa suulakepuristettu kalvo venytetään biaksiaalisesti pingoituskehys-systeemillä. Kuitenkin kalvon valmistamiseksi kinkkujen ja makkaroiden täyttämiseen ja/tai pakkaamiseen, on toivottavaa suulakepuristaa kalvo letkumuodossa. Vaikka kalvo, joka on suulakepuristettu letkumuodossa venytetään yleisesti kaasulla

täyttämällä, koska suuri venytysvoima on välttämätön, kun käytetään polyamidikalvoa, kaasutäyttösystemillä saatu polyamidikalvo on helposti epätasainen paksuudeltaan ja on ollut vaikea valmistaa teollisesti ja tehokkaasti tasaisen paksuuden omaavaa kalvoa. Lisäksi on osoitettu, että adheesio kerrostien välillä tulee heikoksi, kun laminaattikalvoa venytetään.

Ottamalla huomioon edellä mainitun tilanteen, ko. keksijät ovat työskennelleet lämpökutistettavien laminaattikalvojen aikaansaamiseksi, joissa ei esiinny tavanomaisen kalvon puutteita ja jotka ovat sopivia elintarvikkeiden pakkaamiseen, ja ovat havainneet, että koekstrudoimalla vinylideenikloridin kopolymeeriä sydänkerroksena, polyamidihartsia kahtena pinta-kerroksena ja liimaa liimakerroksina kumpienkin muiden kerrosten välissä, ja biaksiaalisesti venyttämällä koekstrudoitu kalvo määrätyissä olosuhteissa, on saatavissa lämpökutistettava laminaattikalvo, jolla on erinomainen sulkuominaisuus kaa-sumaiselle hapelle, sulkuominaisuus vesihöyrylle, virumattamuusominaisuus korkeassa lämpötilassa, reikiintymättömyysominaisuus, ominaisuus takertua läheisesti lihaan, hygieeninen ominaisuus, kiertymättömyysominaisuus, virumattomuusominaisuus lämpimässä vedessä, viivästynytä muodonpalautumista vastustava ominaisuus sekä kerrostien irrottumattomuusominaisuus. Sopiva liima on valittu ryhmästä, joka käsittää modifioidun kopolymeerin, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinylyikarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydytymättömän karboksylihapon tai sen hoppoanhidridin kanssa, ja polymeerimateriaalin, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalliyhdisteellä, tai termoplastisen polyuretaanin. Välttämättömät biaksiaalisen venytyksen olosuhteet ovat (1) koekstrudoidun kalvon jäähdytys nopeasti lämpötilaan, joka on alempi kuin polyamidin lasisiirtymälämpötila (mikäli käytetään kahta erilaista polyamidia, alempi lasisiirtymälämpötila näistä kahdesta) ja ei ole alempi kuin 30 °C siirtymälämpötilasta; (2) vinylideenikloridikopolymeerin saattaminen amorfiseen tilaan; (3) molempien polyamidipinta-

kerrosten saattaminen absorboimaan vettä 1...5 paino-%; (4) kalvon biaksiaalinen venytäminen lämpötilassa 60...100 °C; ja (5) venytetyn kalvon lämpökäsittely enemmän kuin 2 sekuntia 70...100 °C:ssa samalla kun saatetaan polyamidin ulompi pinta-kerros absorboimaan vettä 2...7 % siten kutistamalla kalvoa 1...15 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan.

Näihin havaintoihin perustuen ko. keksijät ovat päätyneet tähän keksintöön.

Keksinnön yhteenvetö

Keksinnön tarkoituksesta on tarjota lämpökutistettava laminaattikalvo, jossa ei ole tavanomaisen kalvon puutteita ja joka on sopiva elintarvikkeiden pakkaamiseen.

Yksityiskohtaisemmin, eksinnön tarkoituksesta on tarjota lämpökutistettava laminaattikalvo, jolla on erinomainen sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle, sulkuominaisuus vesihöyrylle, virumattomuusominaisuus korkeassa lämpötilassa, reikiintymätömyysominaisuus, ominaisuus takertua läheisesti lihaan, hygieninen ominaisuus, kiertymättömyysominaisuus, virumattomuusominaisuus lämpimässä vedessä, viivästynyttä kutistumista vastustava ominaisuus sekä kerrosten irrottumattomuusominaisuus.

Lisäksi tämän eksinnön tarkoituksesta on tarjota lämpökutistettava laminaattikalvo, jolla on vinylideenikloridikopolymeerisydänkerros, kaksi polyamidipintakerrosta sekä määrätty liimakerros kummankin kahdesta pintakerroksesta ja sydänkerroksen välillä.

Vielä lisäksi, eksinnön tarkoituksesta on tarjota teollisesti edullinen menetelmä lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi, joka kalvo sopii edellä mainittuihin tarkoituksiin.

Oheen liitetyssä piirroksessa kuvio 1 esittää lämpökutistetttavan laminaattikalvon valmistusprosessin suunnitelman keksinnön mukaisesti ja 1 on pyörösuitin, 2 on suihkurengas, 3, 4, 5, 7, 8, 9 ja 10 ovat kitkarullia, 6 on vesihauda, 11 on ekstruudi, 21, 22 ja 23 ovat kalvoja ja 24 on kiinnirullain.

Keksinnön tunnusmerkit ilmenevät oheisista patenttivaatimuksesta.

Keksintö kohdistuu lämpökutistettavaan laminaattikalvoon, joka käsittää vinylideenikloridikopolymeeristä tehdyн sydänkerroksen, kaksi polyamidista tehtyä pintakerrosta ja liimakerroksen kummankin näiden kahden pintakerroksen ja sydänkerroksen väliissä sekä menetelmän lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi. Liimakerros on tehty liimasta, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu modifioidusta kopolymeeristä, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinylylikarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydytymättömällä karboksylyihapolla tai sen hoppoanhidridillä, ja polymeeri-materiaalista, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalliyhdisteellä, tai termoplastisesta polyuretaanista. Lämpökutistettava laminaattikalvo osoittaa kutistumissuhdetta, joka ei ole pienempi kuin 10 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan sen jälkeen, kun kalvoa on pidetty 3 sekuntia ilmakehässä 90 °C, viivästyneen elastisen muodonpalaumisen suhdetta, joka ei ole suurempi kuin 2 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan huoneenlämpötilassa ja virumissuhdetta, joka ei ole suurempi kuin 20 % sen jälkeen, kun kalvo on upotettu 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veteen kuormalla 1 kg/mm.

Vinylideenikloridikopolymeeri, jota käytetään sydänkerroksen materiaalina tämän keksinnön mukaisesti on kopolymeeri, joka koostuu pääasiassa vinylideenikloridista ja edullisesti kopolymeeristä, joka koostuu 65...95 paino-%:sta vinylideenikloridia ja 35...5 paino-%:sta vähintään yhtä komonomeeria, joka on

kopolymeroitavissa vinylideenikloridin kanssa. Komonomeerina, joka on kopolymeroitavissa vinylideenikloridin kanssa voidaan mainita esimerkiksi monomeeri, joka on valittu ryhmästä, joka koostuu vinyylkiloridista, akrylonitriilistä, akryylihapon alkyyliestereistä (alkyyliryhmän hiiliatomien lukumääärän ollessa 1...18), metakryylihapon alkyyliestereistä (alkyyliryhmän hiiliatomien lukumääärän ollessa 1...18), akryylihaposta ja metakryylihaposta.

Kun vinylideenikloridin määrä on pienempi kuin 65 paino-%, kopolymeeri on kumimainen tavanomaisessa lämpötilassa ja on mahdotonta saada minkäänlaisia stabiilin muodon omaavia muotatuotteita ja kun vinylideenikloridin määrä on suurempi kuin 95 paino-%, kopolymeerin sulamispiste on liian korkea ja kopolymeeri on taipuvainen hajoamaan termisesti. Näin ollen stabiilin sulaekstruusio suorittaminen on vaikeaa.

Vinylideenikloridin kopolymeeri voi sisältää, kun tilanne vaatii, pieni määrän pehmittimiä, stabilisaattoreita ja muita lisääaineita. Nämä lisääineet ovat julkisesti tunnettuja alan ammattilaisten keskuudessa. Edustavina pehmittiminä tai stabilisaattoreina, joita käytetään vinylideenikloridikopolymeerissä, voidaan mainita dioktyylisebasaatti, dibutyyylisebasaatti, asetyyltributyylisitraatti tai epoksoitu soijaöljy.

Keksinnön mukaisen vinylideenikloridikopolymeerikerroksen paksuus on edullisesti 3...30 μm . Kun paksuus on alle 3 μm , on vaikea säilyttää kalvon sulkuominaisuus kaasumaista happea ja vesihöyryä vastaan, mikä on yksi keksinnön tarkoituksista. Toisaalta, kun paksuus on yli 30 μm , on vaikea estää murtumien syntymistä alhaisen lämpötilan haarauden johdosta ja hyvin pienien reikien syntymistä vielä silloinkin, kun sitä suojaataan biaksiaalisesti venytettyillä kahdella polyamidista valmistetulla pintakerroksella.

Polyamidin esimerkkeinä voidaan mainita nailon-6, nailon-7, nailon-8, nailon-10, nailon-11, nailon-12, nailon 6-6, nai-

lon 6-10, nilon 6-12, nilon 6-66, niiden seokset ja edellä lueteltujen nilonmonomeerien kopolymeerit. Lisäksi polyamidiin voidaan lisätä etyleenisarjan polymeeriä, kuten polyetyleeniä, ionomeeria jne. tai vinylialkoholisarjan polymeeriä, kuten saippuoitua etyleenin ja vinyliasetaatin kopolymeeriä jne. määräänä, joka ei ylitä 50 paino-% polyamidin määrästä.

Sekä koekstruuusiossa suuttimen sisällä tapahtuvan sulakerrostumisen prosessoitavuuden kannalta että venytysvaiheen toimivuuden kannalta, polyamidin sulaviskositeetti mitattuna KOKA-tyyppisellä virtauskoelaitteella on edullisesti $5 \times 10^3 \dots 50 \times 10^3$ poisia leikkausnopeudella 100 s^{-1} samassa lämpötilassa kuin suulakepuristuslämpötila ja erityisesti sulaviskositeetti $10 \times 10^3 \dots 20 \times 10^3$ poisia on edullisin.

Toisaalta suuri venytysvoima on laminaattikalvon biaksiaalisen venyttämisen tapauksessa välttämätön polyamidia käytettäessä ja laminaattikalvon itse täytyy kestää venytys venyttämisen aikana. Lisäksi laminaattikalvon on välttämättä kestettävä painetta, kun elintarviketta täytetään pakkaukseen, ja säilytettävä virumattomuusomaisuus lämpökäsittelyä vastaan (muutamasta minuutista muutamiin tunteihin $70 \dots 95^\circ\text{C}$:ssa). Päättellen näistä vaatimuksista, on edullista käyttää kalvoa, jossa polyamidikerroksen paksuus on $5 \dots 50 \mu\text{m}$, edullisemmin $10 \dots 40 \mu\text{m}$. Lisäksi on välttämätöntä järjestää polyamidikerros sisäpintakerrokseksi tässä keksinnössä, sillä polyamidikerrossella on öljynkestävyys, se on vaivoin elintarvikkeiden sisältämien rasvojen turvotettavissa ja takertuu läheisesti ja tiukasti sisältöihin, kuten kinkkuihin ja makkaroihin.

Kahden pintakerroksen polyamidit voivat lisäksi olla samaa tai toisistaan eroavia ja jälkimmäisessä tapauksessa jompaakumpaa polyamidia voidaan käyttää sisäpintakerrokseen hyvän adheesion saavuttamiseksi sisältöihin.

Koskien liimaa, kun koekstrudoitu laminaattikalvo venytetään lämpökitistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi, kuten

tässä keksinnössä, on välttämätöntä, että kalvolla on erinomaiset adheesiot kerrosten välissä kerrosten irrottumisvoiman vastustamiseksi venytysaikana ja liiman pitäisi olla lämmönkestäävä lämpökäsittelyolosuheteissa (muutamista minuuteista muutamiin tunteihin 70...95 °C:ssa) irrottumisen estämiseksi käsittelyn aikana.

Tässä keksinnössä liima voidaan saada täyttämään edellä mainitut vaatimukset käyttämällä modifioitua kopolymeeriä, joka on saatu oksastamalla etyleenin ja vinylylikarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydyttymättömällä karboksylyihapolla tai sen hoppoanhydridillä, ja polymeerimateriaalia, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalliyhdisteellä, tai termoplastista polyuretaania.

Etyleenin kanssa kopolymeroitavissa olevana monomeerina käytetään vinyliasettaattia tai vinylipropionaattia ja akryyliesterinä käytetään edullisesti ($C_1\dots C_8$)-alkyyliakryylaattia.

Kuten on selitetty, tässä keksinnössä liimana käytetty polymeeri on polymeeri, joka on saatu happomodifioimalla etyleenin ja vinylyesterin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydyttymättömällä karboksylyihapolla, kuten akryylihapolla, metakryylihapolla, maleinihapolla, fumaarihapolla jne. tai sen anhydridillä, kuten maleinihappoanhydridillä jne. Tässä selitetty "happomodifointi" tarkoittaa vaihetta, jossa tyydyttymätön karboksylyhappo liitetään kopolymeeriin oksapolymerointireaktiolla jne.

Lisäksi, keksinnön mukaisena liimana käytetään polymeeriä, joka on saatu modifioimalla happomodifioitua polymeeriä metalliyhdisteellä, edullisesti alkalimetallisuolalla, alkalimetallioksidilla, maa-alkalimetallisuolalla tai maa-alkalimetallioksidilla. Tässä selitetty "metallimodifointi" tarkoittaa tässä vaihetta, jossa metalli liitetään polymeeriin neutraalointireaktiolla jne.

Tyydyttymättömän karboksylyihapon määrä happomodifioidussa kopolymeerissä on edullisesti 0,01...10 paino-%, ja metallimodifioidun polymeerin määrä on edullisesti 0,02...10 mol-% siinä olevaan happoryhmään nähden.

Keksinnön mukaisesti käytettynä termoplastisena polyuretaanina käytetään lineaarista polyuretaanielastomeeria, joka voidaan prosessoida tavanomaisella muovausmenetelmällä. Yleensä käytetään polyuretaania, joka saadaan saattamalla lineaarinen hydroksylyiryhmän(-miä) sisältävä yhdiste, kuten dihydroksi(polyetyleenidiipaatti), dihydroksi(polybutyleenidiipaatti), dihydroksi(polyheksametylenidiipaatti), polytetrametyleenieetteriglykoli, dihydroksipolykaprolaktoni ja orgaaninen di-isosyanaatti reaktioon yleisesti tunnetuilla menetelmillä. Molekyylketjua pidetään aineena voidaan käyttää 1,4-butyleeniglykolia, paraksyleeniglykolia, bis(β -hydroksietoksi)bentseeniä jne.

Orgaanisena di-isosyanaattina käytetään edullisesti esimerkiksi difenyylimetaani 4,4'-di-isosyanaattia, 1,6-heksametylenidi-isosyanaattia ja toluleenidi-isosyanaattia.

Termoplastisena polyuretaanina ovat tunnettuja ne, joiden rekisteröity kauppanimi on PARAPLENE.

Liimakerroksen paksuus on 1 μm :stä alle 5 μm :iin ja edullisesti 1,5...4 μm . Tapaiksessa, jossa paksuus on alle 1 μm , liimakerros ei pysty osoittamaan sopivaa adheesiota.

Kun keksinnön mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo on biaksiaalisesti venytetty laminaattikalvo, kuumentamalla kalvoa sisällön täyttämisen jälkeen kalvo kutistuu tarkoituksemukaisesti ja näin ollen kalvo takertuu läheisesti lihatuotteeseen, joka on täytetty pakkaukseen osoittamatta mitään rypistynyttä ja laskostunutta ulkonäköä.

Keksinnön mukaisen lämpökutistettavan laminaattikalvon kutistumissuhde, kun kalvoa kuumennetaan 3 sekunnin ajan 90 °C:ssa jännittämättömässä tilassa, ei ole pienempi kuin 10 % sekä pituussuuntaan (L) että leveyssuuntaan (T) ja viivästyneen muodonpalautumisen suhde huoneenlämpötilassa ei ole suurempi kuin 2 %, edullisesti ei suurempi kuin 1 % sekä L-suunnassa että T-suunnassa. Kalvon virumissuhde ei ole suurempi kuin 20 %, edullisesti ei suurempi kuin 15 % sen jälkeen, kun kalvo on upotettu 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veteen kuormalla 1 kg/mm².

Lämpökutistettava kalvo elintarviketuotteiden pakkaamiseen, erityisesti kinkkujen, makkaroiden jne. täytämiseen ja/tai pakkaamiseen suulakepuristetaan edullisesti letkumuodossa ja suulakepuristettu kalvoletku venytetään yleisesti kaasutäyttö-systeemillä.

Koska suuri venytysvoima on välttämätön venytettäessä suulakepuristettua kalvoa, kun kalvo on laminaattikalvo, jossa polyamidia käytetään kuten tässä eksinnössä, on tällä systeemillä vaikea saavuttaa paksuudeltaan tasaista venytettyä kalvoa.

Keksinnön mukainen menetelmä on menetelmä lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseen, joka on erinomainen elintarviketuotteiden pakkaamisessa ja äärimmäisen pieni paksuusvaihtelultaan, mikä tulos on saavutettu parantamalla tavanomaisen polyamidia sisältävän lämpökutistettavan laminaattikalvon puutteita.

Käyttämällä kolmea tai neljää suulakepuristinta, sydänkerroksen kopolymeeri, kahden pintakerroksen samat tai erilaiset polyamidit ja liimakerroksen liima kummankin kahden pintakerroksen ja sydänkerroksen välissä sulatetaan ja laminoidaan ja koekstrudoidaan sitten letkumuodossa.

Sen jälkeen, kun koekstrudoitu kalvoletku on nopeasti jäähdytetty lämpötilaan, joka ei ole korkeampi kuin polyamidien

alempi lasisiirtymälämpötila ja ei 30 °C alempi kuin alempi siirtymälämpötila, siten pitäen vinylideenikloridikopolymeeri amorfisessa tilassa, vettä tai talkin vesisuspensiota sisällytetään kalvoletkuun ja kalvoletku pidetään 2...10 sekuntia sellaisenaan. Sen jälkeen käsitelty kalvoletku upotetaan 2...10 sekunniksi, edullisesti 3...4 sekunniksi 60...100 °C:n, edullisesti 70...90 °C:n, lämpimään veteen siten säätäen kahden pintakerroksen polyamidiien absorboiman veden määräksi 1...5 paino-%, edullisesti 2...3 paino-%. Käsitelty kalvoletku venytetään biaksiaalisesti sisään suljetulla ilmallla 1,5...4 kertaiseksi, edullisesti 2...3,5 kertaiseksi pituussuuntaan ja 1,5...5 kertaiseksi, edullisesti 3...4 kertaiseksi leveyssuuntaan lämpötilassa 60...100 °C käyttäen kaasutäytösysteemiä.

Tässä tapauksessa on välttämätöntä, että absorboituneen veden määrä kummankin kahden pintakerroksen polyamidissa on välillä 1...5 paino-%, ja kun absorboituneen veden määrä vähintään yhdessä polyamidikeroksessa on pienempi kuin 1 paino-%, biaksiaalisesti venytetty laminaattikalvo tulee merkittävästi kiertiseksi ja viivästyneen muodonpalautumisen suhde ja myös sen virumissuhde ovat merkittävästi suurempia johtuen huonoon mittapysyyteen.

Toisaalta, kun absorboituneen veden määrä ainakin yhdessä polyamidikeroksista on yli 5 paino-%, orientaatiovaikutus tulee heikoksi ja on mahdotonta saada keksinnön mukaista lämpökutistettavaa laminaattikalvoa.

Seuraavaksi ilmaa suljetaan jälleen venytetyn kalvoletkun sisälle ja kalvoletku altistetaan lämpökäsittelyyn vähintään 2 sekunniksi, edullisesti vähintään 5 sekunniksi lämpötilassa 70...100 °C, samalla kun ruiskutetaan hörryä tai kuumaa vettä kalvoletkun ulkopuolelle ulkopintakerroksen polyamidin saamiseksi absorboimaan vettä määrän 2...7 paino-%, edullisesti 4...5 paino-%, siten saamalla kalvo kutistumaan 1...15 %,

edullisesti 2...10 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan. Näin ollen saadaan keksinnön mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo.

Mikäli lämpökäsittelyn tuottamaa kutistumaa ei aikaansaada, on vaikeaa pitää tuotteen virumissuhde pienempänä kuin 20 % lämpimässä vedessä. Lisäksi, jos lämpökäsittely suoritetaan edellä esitetystä olosuhteista poikkeavissa olosuhteissa, on mahdotonta saada keksinnön mukainen lämpökutistettava laminaattikalvo, koska ei-toivotut muodonmuutokset, kuten kiertymät, viivästynyt muodonpalautuminen, viruminen lämpimässä vedessä jne. tulevat suuremmiksi.

Seuraavassa esimerkki tämän keksinnön mukaisesta menetelmästä lämpökutistettavan laminaattikalvon tuottamiseksi selitetään oheiseen piirustukseen viitaten.

Oheistetun piirustuksen kuvio 1 esittää menetelmän koko järjestelyn tämän keksinnön mukaisen lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseen.

Kuviossa 1 putkimainen suulakepuristimella (1) (vaikka käytetään kolmea tai neljää suulakepuristinta, ainoastaan yksi on esitetty) pyörösuuttimen (1) läpi suulakepuristettu viisikerroskalvo (2) jäähdytetään nopeasti lämpötilaan, joka ei ole korkeampi kuin alempi polyamidien lasisiirtymälämpötila ja ei ole alempi kuin 30 °C siirtymäpisteestä, suihkuttamalla vettä, jonka lämpötila on 10...50 °C, edullisesti 20...30 °C kalvollelkuun suihkurenkaasta (2), joka asennetaan pyörösuuttimen (1) huulen jälkeen ja vedetään sitten puristusteloilla (3).

Sitten vettä tai talkin vesisuspensiota suljetaan kalvoletkun sisälle puristustelaparin (4 ja 5) välissä ja sitten käsitelty kalvoletku upotetaan vesihauteesseen (6) siten saaden kahden pintakerroksen polyamidit absorboimaan vettä. Sisään suljettu

ilma venyttää biaksiaalisesti kalvoletkun, joka on absorboinut vettä, puristustelaparin (7 ja 8) välissä.

Ilmaa suljetaan jälleen käsiteltyyn kalvoletkuun seuraavan puristustelaparin (9 ja 10) välissä ja suihkutetaan höyryä tai vettä kalvoletkuun siten suorittaen lämpökäsittely samalla kun saadaan uloimman kerroksen polyamidi absorboimaan vettä. Tänä aikana on edullista saattaa vastaanottopuolen puristustelojen (10) nopeus 1...3 % hitaammaksi kuin lähetyspuolen puristustelojen (9) nopeus ja on edullista säätää sisään suljetun ilman paine siten, että kalvon taitettu leveys vähenee 5...15 % ennen ja jälkeen lämpökäsittelyn.

Lämpökäsitelty kalvo kierretään kiinnirullaimen (24) ympärille keksinnön mukaisen lämpökutistettavan laminaattikalvon saamiseksi.

Keksintö selitetään yksityiskohtaisemmin viitaten seuraaviin ei-rajoittaviin esimerkkeihin.

ESIMERKKI 1

Kopolymeeriyhdiste (A) ja kaksi polymeeriä (B ja C) suulake-puristettiin erikseen kolmella suulakepuristimella ja suulake-puristettu polymeeri (B ja C) haarautettiin kahteen putkilinjaan. Suulakepuristetut ja käsitellyt sulat polymeerit johdettiin pyörösuuttimeen sulalaminoimiseksi järjestyksessä C/B/A/B/C sisemmästä kerroksesta ulompaan kerrokseen putkimaisessa tilassa.

Kopolymeeriyhdiste (A) :

100 paino-osaa vinylideenikloridin ja vinyylkiloridin välistä kopolymeeriä (83/17 painon mukaan)
1 paino-osa bibutyylisebasaattia ja
2 paino-osaa epoksoitua soijaöljyä

Polymeeri (B) :

Maleiinihappoanhydridiä etyleenin ja etyyliakryylaatin kopolymeriin (etyyliakryylaatin pitoisuuden ollessa 15 paino-%) oksastamalla saatu polymeeri modifioitiin MgCO₃:lla. Polymeerin (B) sulaindeksi oli 6 g/10 min. Maleiinihappoanhydridin määrä oksastetussa polymeerissä oli 0,5 paino-% ja Mg-määrä Polymeerissä (B) oli 0,4 paino-%.

Polymeeri (C) :

Polyamidi, nilon 6-66, valmistaja TORAY Co., Ltd., symboli CM-6041 X, jonka sulamispiste on 200 °C, kiteytymislämpötila 150 °C, lasisiirtymäpiste 46 °C ja sulaviskositeetti $1,7 \times 10^4$ poisia 220 °C:ssa.

Sulan kalvoletkun hartsin lämpötila pyörösuuttimen ulostulossa oli 230 °C.

Suulakepuristettu kalvoletku jäähdytettiin nopeasti suihkuttamalla 20 °C vettä suihkurenkaasta (2) sulan kalvoletkun ulkopuolelle ja jäähdytetty kalvoletku taitettiin puristusteloilla (3) viisikerroksiseksi kalvoletkuksi, jonka taitettu leveys oli 33 mm ja paksuus 450 µm.

Tämän jälkeen kalvoletkun sisään suljettiin noin 200 ml talkin 35 % vesisuspensiota puristustelaparin (4 ja 5) välissä, ja käsiteltyä kalvoletkua kuumennettiin 3 sekuntia 80 °C vesihautteessa kahden polyamidikerroksen saamiseksi absorboimaan vettä.

Seuraavassa kohdassa kalvoletku venytettiin biaksiaalisesti ilmanpaineella 3 kertaiseksi pituussuuntaan ja 3,4 kertaiseksi leveyssuuntaan samanaikaisesti puristustelaparin (7 ja 8) välissä.

Venytsvaiheen aikana sekä sisä- että ulkopintakerrosten poly-

amidi sisältää noin 2 paino-% vettä.

Ilman sulkemisen jälkeen biaksiaalisesti venytettyyn kalvoon puristustelaparin (9 ja 10) väliissä kalvo saatettiin lämpökäsittelyyn 5 sekunniksi kuumentamalla höyryllä putken ulko-puolelta 98 °C:ssa. Tässä pisteessä ulkopintakerroksen poly-amidin vesiabsorptiosuhde oli 4,5 %. Lisäksi, vastaanottopuolen puristustelojen (10) nopeus oli 2 % hitaampi kuin lähetyspuolen puristustelojen (9) nopeus, ja sisään suljetun ilman paine säädettiin siten, että lämpökäsittelyn kalvoletkun taitettu leveys aleni 9 % ennen ja jälkeen lämpökäsittelyn.

Lämpökäsittelyn jälkeen biaksiaalisesti venytetty viisikerroskalvo rullattiin tavanomaisella menetelmällä.

Saadun biaksiaalisesti venytetyn viisikerroskalvon taitettu leveys oli 102 mm ja paksuudet seuraavat.

Sisemmän pintakerroksen puolelta, C-kerros = 10 μm , B-kerros = 3,5 μm , A-kerros = 8 μm , B-kerros = 3,5 μm ja C-kerros = 20 μm . Kalvon kokonaispaksuus oli 45 μm .

Esimerkissä 1 saadusta kalvosta ja molemmasta päästä "crip"-paketusta pakkauksesta mitattiin kukin kalvon ominaisuuksista vastaavilla taulukossa 1 esitetyillä menetelmillä ja tulokset on esitetty taulukossa 2.

Taulukko (1)

Mittauskohde	Mittausmenetelmä
Kutistumissuhde	Rullatusta kalvosta mittoihin 10 cm x 10 cm leikatuille 20 palalle, testi suoritetaan kuumentamalla kalvopalaa 3 sekuntia 90 °C:ssa venyttämätömässä tilassa. Palasten keskimääriiset kutistumissuhteet alkuperäiseen pituuteen verrattuna kelaussuunnassa ja poikkisuunnassa otetaan kutistumissuhteiksi.
Sisäkerroksen adheesiota	Polyamidikerroksen ja vinylideenikloridikopolymerikerroksen adheesiota leveydeltään 20 mm oleville komposiittikalvon "ode"-paperin kaltaisille palasille mitataan T(180 °C)-irrotusmenetelmällä käyttäen TENSILON®-testeriä (vetolujuutta mittaava laite, valmistaja TOYO-SEIKI Co.)
Sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle (P-O₂)	Omniaisuutta esittää kalvopalan läpi olosuhteissa 30 °C ja RH 100 % tunkeutunut kaasumaisen hapen määrä.
Sulkuominaisuus vesihöyrylle (WVTR)	Omniaisuutta esittää kalvopalan läpi olosuhteissa 40 °C ja RH 95 % tunkeutunut vesihöyryyn määrä.

Kylmäkestävyys
(pienten reikien
lukumäärä)

Kalvopakkauksen kokoonpuristamisen jälkeen 10 m:n pituudesta 1 m:n pituuteen samalla, kun tehdään kalvopakkaukseen ryppyyjä ilmakehässä 5 °C, kalvopakkauksen toinen pää suljetaan tiukasti ja 0,3 kg/cm²G ilmaa puhalletaan kalvopakkaukseen alkuperäisen pituuden palauttamiseksi. Sen jälkeen käsitelty kalvopakkaus upotetaan veteen tavanomaisessa lämpötilassa ja mitataan kalvopakkaukseen muodostuneiden pienien reikien lukumäärää.

Ryömysuhde

"Ode"-paperin kaltainen pala kalvoa, jonka leveys on 20 mm, upotetaan lämpimään veteen 80 °C:ssa 10 sekunniksi samalla ripustaaen palaan kuorma, joka vastaa 1 kg/mm². Kalvopalan nopean jäähyttämisen jälkeen kuorma poistetaan ja virumissuhdetta (%) esittää palan venymissuhde verrattuna sen alkuperäiseen pituuteen.

Viivästyneen
muodonpalautumisen
suhde

Kalvoa, joka on kierretty rullamuotoon, aukirullataan noin 1 m, ja kalvon aukirullatun palan pituus ja leveys mitataan tarkasti. Sen jälkeen, kun kalvopalaa on riiputettu viikon huoneessa olosuhteissa 25 °C ja RH 65 % palan yksi kulma kiinnitetynä, käsitelty pala otetaan ulos huoneesta ja sen pituus ja leveys mitataan tarkasti. Viivästyneen muodonpalautumisen suhde esittää dimensiomuutoksen suhdetta.

Kiertymisaste

Kalvoletkun toinen pää leikataan pois leikkurilla ja sen jälkeen, kun leikattu pala on jätetty itsekseen huoneeseen olosuhteisiin 25 °C ja RH 65 % yhdeksi tunniksi, pala otetaan ulos huoneesta ja mitataan palan täydellisten kierteiden lukumäärä paljaalla silmällä. Tulos esitetään kulumana (°).

Kalvon läheisen adheesioon astे lihaan	Symboli
---	----------------

0

Adheesiotaila

huomattava nesteen erittyminen kalvon ja lihan välissä

1

ei adheesiota lihaan (lihaneste kalvon pinulla)

2

ei adheesiota lihaan (ei lihanestettä kalvopinnalla)

3

10 % kalvon pinta-alasta tarttunut lihaan

4

25 % kalvon pinta-alasta tarttunut lihaan

5

50 % kalvon pinta-alasta tarttunut lihaan

6

75 % kalvon pinta-alasta tarttunut lihaan

7

lähes kaikki kalvon pinta-ala tarttunut lihaan

8

kalvon koko pinta-ala tarttunut lihaan ja suuri määrä lihaa jäätä kalvoon, kun kalvo kuo-ritaan pois

Pakatun tuotteen
ulkonäkö

Noin 6 kg:n makkaralihaa täytämisen jälkeen tavanomaisella menetelmällä kalvopakkaukseen, jonka taitettu leveys on 230 mm, pakattu tuote saatetaan lämpökäsittelyyn 2 tunniksi 80 °C:ssa riippuvassa tilassa. Sen jälkeen pakattu tuote säilötään yhdeksi päiväksi jääräkaappiin 5 °C:ssa ja kalvopakkauksen ulkopinnan ryppyjen määrä ja kalvopakkauksen ulkomitan muutoksen määrä havainnoidaan ja arvostellaan.

Symboli

Ulkonäkö

- | | |
|---|---|
| G | ei ryppyjä eikä ulkomitan muutosta makkaran päällä, keskellä ja pohjassa |
| H | ryppyjä havaitaan osittain olkaosassa ja havaitaan ulkomitan muutos makkaran päällä, keskellä ja pohjassa |
| B | huomattava ryppyjen syntyminen ja ulkomitan muutos makkaran päällä, keskellä ja pohjassa. |

ESIMERKKI 2:

Valmistettiin biaksiaalisesti venytetty viisikerroksinen kalvo samalla tavalla kuin esimerkissä 1 lukuun ottamatta toisen ja neljännen kerroksen liiman muutosta termoplastiseksi polyuretaaniksi (D). Saadun kalvon ominaisuudet mitattiin samoilla menetelmillä kuin esimerkissä 1 ja tulokset on esitetty taulukossa 2.

Polymeeri (D)

Termoplastinen polyuretaanielastomeeri (adipaattipolyesterisarjan), valmistaja NIPPON ELASTORAN Co., Ltd. kauppanimellä PARAPREN® P22S

Pehmenemispiste: 105 °C

Tiheys: 1,21 g/cm³

ESIMERKKI 3:

Valmistettiin biaksiaalisesti venytetty viisikerroskalvo samalla tavalla kuin esimerkissä 1 lukuun ottamatta ensimmäisen kerroksen polyamidina esimerkissä 1 käytetyn nailon 6-66:n muuttamista nailon 6-12:ksi (E) ja neljän suulakepuristimen käyttämistä kolmen sijasta. Saadun kalvon ominaisuudet mitattiin samoilla menetelmillä kuin esimerkissä 1 ja tulokset on esitetty myös taulukossa 2.

Polymeeri (E):

Nylon 6-12, valmistaja Emus Co., Ltd. symbolilla CAE6

Sulamispiste: 125,7 °C

Lasisiirtymäpiste: 27 °C

Sulaviskositeetti: $2,0 \times 10^{14}$ poisia (160 °C)

VERTAILUESIMERKKI 1:

Valmistettiin biaksiaalisesti venytetty viisikerroskalvo samalla tavalla kuin esimerkissä 1 lukuun ottamatta viidennen kerroksen polymeerin vaihtamista seuraavaan polymeeriin (F), sulkematta talkin vesisuspensiota sisään puristustelaparin (4 ja 5) välissä, biaksiaalisesti venyttämällä kalvo 75 °C:n vesihanteessa ja rullaamalla venytetty kalvo suorittamatta lämpökäsittelyä. Saadun kalvon ominaisuudet mitattiin samoilla menetelmillä kuin esimerkissä 1 ja tulokset on esitetty myös taulukossa 2.

Polymeeri (F):

Matalatiheyksinen polyetyleeni

Sulaindeksi: 1,22 g/10 min

Tiheys : 0,92 g/cm³

Tässä tapauksessa kalvon leikatun pään kiertyminen oli huomattavaa, ja kalvon mittojen muuttuminen tapahtui ennen lihan täyttämistä kalvoon. Tällainen kalvon mittojen muutos aiheutti "crip"-pakattujen tuotteiden dimensionaalisen säänöttömyyden.

Edelleen kalvossa havaittiin ryppyjä ja ulkomuodon muutoksia.

Kukin esimerkeissä 1...3 saaduista keksinnön mukaisista laminationattikalvoista oli selvästi parempi kuin vertailuesimerkissä 1 saatu kalvo.

VERTAILUESIMERKIT 2 JA 3:

Vertailuesimerkkeinä on myös esitetty taulukossa 2 kaupallistettujen ja edustavien yksikerroskalvopakkausten ominaisuuksia.

Taulukko 2

		Esimerkki			Vertailuesimerkki		
		1	2	3	1	2	3
Kunkin kerroksen rakenne (paksuus mikrometreinä)	Ensimmäinen kerros	C (10)	C (10)	E (10)	C (20)		
	Toinen kerros	B (3,5)	D (3,5)	B (3,5)	B (3,5)	Yksi kerros polymeeria A	Yksi kerros naijon 6:tta
	Kolmas kerros	A (8)	A (8)	A (8)	A (8)		
	Neljäs kerros	B (3,5)	D (3,5)	B (3,5)	B (3,5)	(40)	(55)
	Viides kerros	C (20)	C (20)	C (20)	F (10)		
Vesihauteen lämpötila (°C)	80	80	80	75			
Venyttävyyys	Hyvä	Hyvä	Hyvä	Hyvä	-	-	-
Sisäkerroksen adheesioid (g/20 mm)	850	800	850	800	-	-	-
Kutistumisnopeus (%) L/T	15/12	16/11	17/15	23/20	20/15	13/10	
Sulkuominaisuus kaasumaiselle hapelle (cm ³ /m ² d atm)	40	40	40	50	35	70	
Sulkuominaisuus vesihöyrylle (g/m ² d)	8	8	8	6	8	50	
Kylmänkestävyyss, reikien lukumäärä	0	0	0	0	4	0	
Virumissuhde (%). L/T	12/9	12/9	13/10	25/18	28/20	7/5	
Viivästyneen muodonpalautumisen suhde (%), L/T	0,5/0,5	1,0/1,0	0,5/0,5	7,0/7,0	4,0/4,0	0,5/0,5	
Kiertymisaste (°)	10	10	10	360	10	0	
Kalvon läheisen adheesion aste lihaan	7	7	7	7	4	7	
Pakatum tuotteen ulkonäkö	G	G	G	F	F	F	
Huomioita				Huomattavia ryppypää olkaosassa		Huomattava sisällön painohäviö	

Kuten edellä olevista tuloksista, mukaan lukien taulukossa 2 esitetyt nähdään, keksinnön mukaisen kalvon paremuus kalvona elintarvikkeiden pakkaamiseen on selvä.

Patenttivaatimukset

1. Biaksiaalisesti venytetty lämpökutistettava lamaattikalvo, joka käsittää vinylideenikloridikopolymeerisydänkerroksen, kaksi polyamidipintakerrosta ja liimakerroksen kummankin pintakerroksen sekä sydänkerroksen välissä, tunnettu siitä, että kalvolla on kutistumissuhde, joka on vähintään 10% sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan sen jälkeen, kun mainittua kalvoa on pidetty 3 sekuntia ympäristössä, jonka lämpötila on 90 °C, viivästyneen muodonpalautumisen suhde, joka on korkeintaan 2% huoneenlämpötilassa, ja virumissuhde, joka on korkeintaan 20% mainitun kalvon upottamisen jälkeen 10 sekunniksi 80 °C lämpimään veteen kuormalla 1 kg/mm², mainitun liiman ollessa termoplastista polyuretaania.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämpökutistettava lamaattikalvo, tunnettu siitä, että mainitut polyamidikerrokset sisältävät seosta, jossa on vähintään 50 paino-% polyamidia sekä etyleenisarjan polymeeriä tai vinylyialkoholisarjan polymeeriä.

3. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämpökutistettava lamaattikalvo, tunnettu siitä, että mainitun sydänkerroksen paksuus on 3...30 µm, kummankin mainituista kahdesta pintakerroksesta paksuus on 5...50 µm ja mainitun liimakerroksen paksuus on vähintään 1 µm ja alle 5 µm.

4. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämpökutistettava lamaattikalvo, tunnettu siitä, että samaa polyamidia käytetään mainitun kalvon ulko- ja sisäpintakerroksissa.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen lämpökutistettava lamaattikalvo, tunnettu siitä, että mainitun kalvon ulkopintakeroksessa käytetty polyamidi ja mainitun kalvon sisäpintakeroksessa käytetty polyamidi eroavat toisistaan.

6. Menetelmä biaksiaalisesti venytetyn lämpökutistettavan laminaattikalvon valmistamiseksi, joka kalvo osoittaa kutis- tumissuhdetta, joka on vähintään 10 % sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan, kun kalvoa on pidetty 3 sekuntia 90 °C:n ympä- ristössä, viivästyneen muodonpalautumisen suhdetta, joka on korkeintaan 2% sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan huo- neenlämpötilassa, ja virumissuhdetta, joka on korkeintaan 20% mainitun kalvon upottamisen jälkeen 10 sekunniksi 80 °C lämpi- mään veteen kuormalla 1 kg/mm², tunnettu siitä, että menetelmä käsittää vaiheet, jossa koekstrudoidaan vinylideeni- kloridikopolymeeriä sydänkerroksena, polyamidia kahtena pinta- kerroksena ja modifioitua kopolymeeriä, joka on saatu oksasta- malla etyleenin ja vinylikarboksylaatin tai akryyliesterin kopolymeeriä etyleenisesti tyydytymättömän karboksylyihapon tai sen happoanhydridin kanssa, polymeerimateriaalia, joka on saatu neutraloimalla mainittu modifioitu kopolymeeri metalli- yhdisteellä, tai termoplastista polyureetaania liimakerroksena kummankin mainitusta kahdesta pintakerroksesta ja mainitun sydänkerroksen välissä, näin koekstrudoitu kalvo jäähdytetään nopeasti lämpötilaan, joka on korkeintaan 30 °C alempi kuin pintakerrospolyamidien lasisiirtymäpiste tai sen pintakerros- polyamidin lasisiirtymäpiste, joka on alempi, siten saaden mainittu vinylideenikloridikopolymeeri amorfiseksi, minkä jälkeen kalvo upotetaan 2...10 sekunniksi veteen, jonka lämpö- tila on 60...100 °C, kalvoa venytetään biaksiaalisesti lämpö- tilassa 60...100 °C molempien polyamidipintakerrosten sisältä- essä 1...5 paino-% vettä, ja venytetty kalvo saatetaan lämpö- käsittelyyn vähintään 2 sekunniksi lämpötilassa 70...100 °C ulkopintakerroksen polyamidin sisältäessä vettä 2...7 paino-%, siten saaden kalvon kutistumaan 1...15% sekä pituussuuntaan että leveyssuuntaan.

7. Patenttivaatimuksen 6 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että mainittu biaksiaalinen venyttäminen suoritetaan siten, että venytyssuhde on 1,5...4 kertainen pituussuuntaan ja 1,5...5 kertainen leveyssuuntaan.

Patentkrav

1. Biaxialt sträckt, i värme krympande laminatfilm som omfattar ett kärnlager av en sampolymer av vinylidenklorid, två ytlayer av polyamid och ett limlager mellan vardera yttagren och kärnlagret, kännetecknad av att filmen har ett krympförhållande om minst 10% såväl på längden som på bredden efter att ha hållits i 3 sekunder i en atmosfär om 90°C, ett förhållande för fördröjd formåtertagning vid rumstemperatur om högst 2%, och ett krypningsförhållande om högst 20% efter sänkning av filmen för 10 sekunder i varmt vatten vid 80°C under en tyngd om 1 kg/mm², och att limmet är termoplastiskt polyuretan.
2. En i värme krympande laminatfilm enligt patentkravet 1, kännetecknad av att polyamidlagren innehåller en blandning av minst 50 vikt-% polyamid och en polymer ur etylenserien eller en polymer ur vinylalkoholserien.
3. En i värme krympande laminatfilm enligt patentkravet 1, kännetecknad av att kärnlagrets tjocklek är 3...30 µm, vardera yttagrens tjocklek är 5...50 µm och limlagrets tjocklek är minst 1 µm och mindre än 5 µm.
4. En i värme krympande laminatfilm enligt patentkravet 1, kännetecknad av att samma polyamid används i filmens yttre och inre ytlayer.
5. En i värme krympande laminatfilm enligt patentkravet 1, kännetecknad av att polyamiden som används i filmens yttre ytlayer skiljer sig från polyamiden som används i filmens inre ytlayer.
6. Förfarande för framställning av en biaxialt sträckt, i värme krympande laminatfilm med ett krympförhållande om minst 10% såväl på längden som på bredden efter att ha hållits i 3 sekunder i en atmosfär om 90°C, ett förhållande för fördröjd

formåtertagning om högst 2% såväl på längden som på bredden vid rumstemperatur, och ett krypningsförhållande om högst 20% efter sänkning av filmen för 10 sekunder i varmt vatten vid 80°C under en tyngd om 1 kg/mm², kännetecknadt av att man samextruderar en sampolymer av vinylidenklorid som kärnlager, en polyamid som två ytlayer och en modifierad sampolymer, som erhållits genom att ympa en sampolymer av etylen och ett vinylkarboxylat eller en akrylester med en etyleniskt omättad karboxylsyra eller en syraanhydrid därav, ett polymermaterial som erhållits genom neutralisation av nämnda sampolymer med en metallisk förening eller ett termoplastiskt polyuretan, som ett limlager mellan vart och ett av de nämnda två ytlagren och kärnlagret, kyler den samextruderade filmen hastigt till en temperatur som är under, men inte mer än 30 °C under andra gradens transitionspunkten för polyamidytlagren eller för det polyamidytlager, vars andra gradens transitionspunkt är lägre, gör lagret av vinylidenkloridsampolymer amorft, varefter man sänker det för 2...10 sekunder i varmt vatten med en temperatur om 60...100 °C, sträcker filmen biaxialt vid en temperatur mellan 60 och 100 °C, då vardera polyamidytlagren innehåller 1...5 vikt-% vatten, och värmebehandlar den sträckta filmen i mer än två sekunder vid 70...100 °C, då det yttre polyamidytlagret innehåller 2...7 vikt-% vatten, och därmed krymper filmen 1...15 % både på längden och på bredden.

7. Förfarande enligt patentkravet 6, känneteknadt av att nämnda biaxiala sträckning utförs så, att sträckningsförhållandet är 1,5...4 gånger på längden och 1,5...5 gånger på bredden.

Fig. 1

